

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21048

研究課題名(和文) 高効率エネルギー源開発に向けた低仕事関数表面の創成

研究課題名(英文) Construction of a low work function surface for an efficient energy converter

研究代表者

増澤 智昭 (MASUZAWA, Tomoaki)

静岡大学・電子工学研究所・助教

研究者番号：40570289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、真空管型発電デバイスへの応用を目指して低仕事関数表面の形成を試みた。発電効率がコレクターの仕事関数に大きく依存するため、仕事関数が小さく高温でも安定な表面が求められていた。

高温でも安定な表面として炭素表面に注目し、ナノダイヤモンドを利用した炭素形成表面の作成方法を確立した。また、仕事関数の評価と発電デバイス応用のための最適化として、ヒ化ガリウムのセシウム終端表面と、n型単結晶ダイヤモンド表面の評価を行った。これにより、低仕事関数表面の高温での安定性や、ダイヤモンド内部での電位勾配による発電効率の低下等、発電効率改善のための指標を得た。

研究成果の概要(英文)： In this research, low work function surfaces were created and investigated for applications in photon-enhanced thermal energy converters. Since the efficiency of such device largely depended on a work function of a collector, formation of a carbon surfaces was extensively studied for its low work function and thermal stability.

Formation of a uniform polycrystalline diamond surface by using nano-diamond precursors was established. As for the evaluation of work functions, Cs coated surface of GaAs as well as n-type single crystal diamond were investigated, which resulted in discovery of key schemes for enhancing a performance of energy converters.

研究分野：電子物性，信号処理

キーワード：熱電変換 真空デバイス 電子源 低仕事関数 ダイヤモンド PETE 炭素表面

### 1. 研究開始当初の背景

近年の太陽電池開発では熱によるエネルギーロスのために発電効率が頭打ちとなっており、コスト競争が主題となっている。これに対し、真空管技術を応用し、光発電と熱発電を組み合わせることで既存の太陽光発電の枠を越えた高効率化を目指すデバイスが提案された[1]。このデバイスでは、真空中での熱電子放出を光励起と組み合わせた Photon-Enhanced Thermionic Emission (PETE) を利用して発電する。発電量は電子源とコレクターの仕事関数差に大きく依存する。PETE の原理発表以来、発電効率の向上を目指して盛んに研究が行われたが、その多くが電子源の効率化に関する研究であり、コレクターに関する研究は材料の検討を含めてほとんど行われてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、PETE 発電デバイスのコレクター部分に着目し、発電効率改善に必要な低仕事関数表面を開発することを目指した。これまでにセシウムコーティングによって低仕事関数を実現したコレクターが提案されているが[2]、セシウムは蒸気圧が高く 200 °C 以上の高温では安定性に課題がある。このため、高温下で安定して動作する低仕事関数表面の候補として炭素材料に着目し、炭素表面形成による低仕事関数表面形成法の確立と、形成された表面の評価と発電デバイスに適したコレクター表面の最適化を目指して研究を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 炭素表面形成による低仕事関数表面形成法の確立

ナノダイヤモンドを基板表面に形成し、その表面を終端することで低仕事関数表面の形成を目指した。本課題で開発した熱フィラメント化学気相成長 (CVD) 装置によって、ナノダイヤモンド粒子に追成長および表面終端を行った。基板として、CVD 法での利用実績がある単結晶シリコンの(100)表面を用いた。作成された炭素形成表面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による結晶粒径の観察と、ラマン分光法による結晶性評価を行った。

#### (2) 形成された表面の評価と発電デバイスに適したコレクター表面の最適化

炭素形成表面の仕事関数評価に先立ち、セシウムコーティングによる低仕事関数表面の形成を試みた。セシウムコーティングの報告が多数なされているヒ化ガリウム (GaAs) を基板とし、セシウムと酸素をそれぞれ導入することで低仕事関数表面の形成を試みた。

炭素形成表面の仕事関数評価は、単結晶 n 型ダイヤモンドを用いて行った。先行研究で低仕事関数が報告されている水素終端表面について、紫外線光電子分光 (UPS) 法を用

いて電子親和力および仕事関数を見積もった。先行研究では熱電子放出特性から仕事関数を求めたが、本研究では UPS 法を用いることでダイヤモンドのバンド構造を調べられるようになり、低仕事関数のメカニズムを解明することが可能となった。

### 4. 研究成果

#### (1) 炭素表面形成による低仕事関数表面形成法の確立

CVD 法によって炭素表面を形成した基板の SEM 像を図 1 に示す。図 1(a) はナノダイヤモンドを吸着せずにダイヤモンド合成を行った表面は、粒径 2  $\mu\text{m}$  程度の結晶が多結晶体を形成している。多結晶粒子の間に基板が見えることからわかる通り、核成長の密度には偏りが見られた。一方、ナノダイヤモンドへの追成長した基板表面では、図 1(b) に示す通り基板表面が微結晶で覆われた表面が得られた。シリコン上への炭素表面形成に成功した。通常、マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いる炭素表面形成は 2 インチ程度が最大であるが、熱フィラメント CVD により更なる大面積化を示唆する結果である。

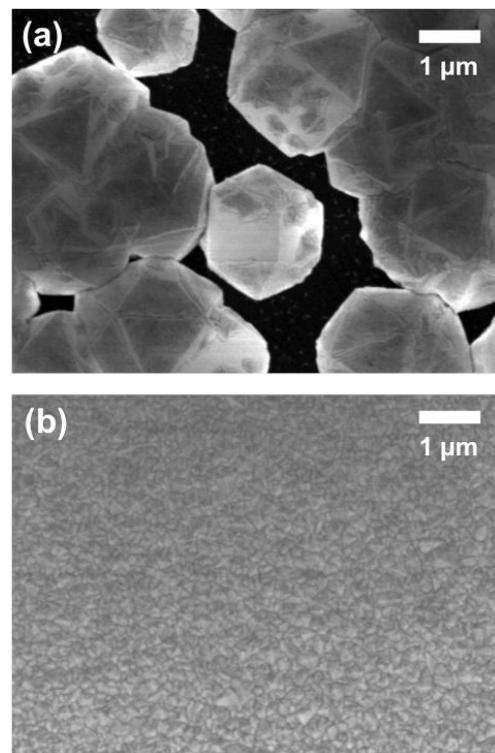


図 1 多結晶ダイヤモンドを形成した Si 基板表面の SEM 像。(a) ナノダイヤモンド不使用 (b) ナノダイヤモンド使用

ナノダイヤモンドに CVD によって追成長した表面について、ラマン分光法による結晶性評価を行った (図 2)。ラマンスペクトルでは、ダイヤモンドに由来する  $1333\text{ cm}^{-1}$  のピークが観察された。得られたスペクトルから、

開発した炭素表面はダイヤモンドであることが確認された。

本研究では、CVD 法に実績のある Si 基板を用いたが、今後はプロセスの低温化による多種の基板への炭素膜形成を目指す。

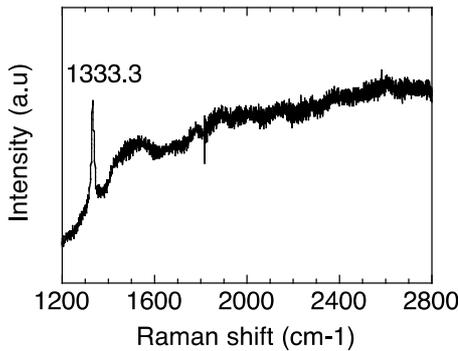


図2 ナノダイヤモンド吸着後に多結晶ダイヤモンドを形成した表面のラマンスペクトル

(2) 形成された表面の評価と発電デバイスに適したコレクター表面の最適化

低仕事関数表面の評価では、まずよく知られた GaAs セシウムコーティング表面の作成と評価を行った。超高真空チャンバー内で GaAs 基板を加熱して清浄表面を得たのち、セシウムと酸素を交互に導入することで低仕事関数表面を形成する。この方法で得られたセシウムコーティング表面の分光感度特性を図3に示す。GaAs のバンドギャップに由来する 900 nm 付近の光に対して吸収端が観察されたほか、セシウムまたは酸素を過剰に導入した表面では分光感度の低下が観察された。またセシウムコーティングされた基板を 150 度以上に加熱することで、分光感度特性が劣化した。高温によってセシウム-酸素の電気2重層がくずれ、表面が改質された可能性が示唆された。このようにセシウムコーティングによって得られた低仕事関数表面では、PETE に期待される高温動作の要件を満たすことが難しい。

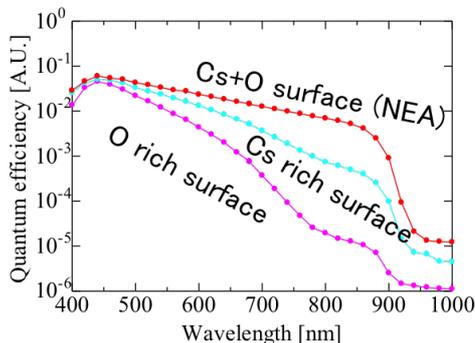


図3 GaAs セシウムコーティング表面の分光感度特性。

炭素形成表面の仕事関数評価については、n 型ダイヤモンドに注目して評価を行った。PETE では電子源の仕事関数とコレクターの仕事関数の差が起電力となるため、電子源は仕事関数が大きく電子親和力が小さい材料が望ましく、コレクターは仕事関数が低いほど発電効率が高くなるとされる。先行研究では仕事関数 0.9 eV のリン添加ダイヤモンドをコレクター材料として用いる想定で起電力が計算されている。

UPS によって得られた n 型単結晶ダイヤモンドの光電子スペクトルを図4に示す。横軸の電子運動エネルギーは、別途測定した金属標準試料のフェルミ準位を基準とした。1 eV 付近に見られるピークは、ダイヤモンド内で励起され、散乱によってエネルギーを失った電子によるものであり、このピークの低エネルギー側のカットオフは真空準位を表す。一方、光電子スペクトルの高エネルギー側カットオフはダイヤモンドの価電子帯上端から励起光によって励起され、真空中に放射された電子によるものである。カットオフのエネルギーから励起光のエネルギーを引くことで、ダイヤモンドのバンド構造と真空準位とのエネルギー差を調べることができる。UPS 測定によって、n 型ダイヤモンドの水素終端表面では電子親和力が -1.38 eV 程度の負値をとることがわかった。さらに、金属フェルミ準位との比較からダイヤモンドの表面付近で 1.45 eV 程度の上向きのバンドベンディングが存在することが示唆された[4]。このバンドベンディングのために、真空中の電子がダイヤモンドの CBM に注入するためには高さ 1.4 eV 程度の障壁を乗り越える必要がある。障壁によって発電効率の向上が阻害されると考えられる。今後、バンドベンディングによる電位障壁を緩和することで、n 型ダイヤモンドをコレクターにした場合の発電効率の向上が期待される。

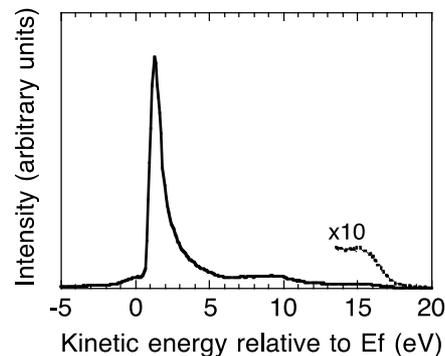


図4 n 型単結晶ダイヤモンドの UPS スペクトル[4]

引用文献

- [1] Schwede et al., Nature Mater. 9, 762 (2010)
- [2] Holmlid et al., U.S. Patent 5, 578, 886 (1996)
- [3] Koeck et al., Diamond Relat. Mater. 18, 789 (2009)

[4] Yamada et al., J. Phys. D 49, 045102 (2015)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

T. Masuzawa, Y. Kudo, H. Mimura, Y. Neo, K. Okano, T. Yamada, “Modification of internal barrier in hydrogen-terminated heavily phosphorus-doped diamond for field emission”, *physica status solidi (a)* 213/8 2063-2068 (2016) 査読あり

DOI: 10.1002/pssa.201600099

T. Yamada, T. Masuzawa, H. Mimura, K. Okano, “Electron emission from conduction band of heavily phosphorus doped diamond negative electron affinity surface”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49, 045102 (2015) 査読あり

DOI: 10.1088/0022-3727/49/4/045102

〔学会発表〕(計11件)

吉武 亮, 光野圭悟, 増澤智昭, 畑中義式, 細田 誠, 根尾陽一郎, 三村秀典, “NEA-GaAs ホトカソードからのパルスビーム診断”, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, 2016年10月25-26日, 三重大学新産業創成研究拠点(三重県津市) 光野圭悟, 増澤智昭, 畑中義式, 細田誠, 根尾陽一郎, 三村秀典, “GaAs 負性電子親和力カソードの応答速度について”, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日-16日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

T. Masuzawa, Y. Neo, H. Mimura, T. Yamada, “Permeation of electron beam through graphene”, 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 11-15 July 2016, Vancouver (Canada)

光野圭悟, 増澤智昭, 畑中義式, 根尾陽一郎, 三村秀典, “GaAs 負性電子親和力カソードの応答速度について”, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19-22日, 東京工業大 大岡山キャンパス(東京都目黒区)

T. Masuzawa, K. Mitsuno, Y. Hatanaka, Y. Neo and H. Mimura, “Surface activation of GaAs photocathode and its photoemission characteristics”, The 22nd International Display Workshop, 9-11 December, 2015, Otsu Prince Hotel, Otsu, Shiga (Japan)

増澤智昭, 光野圭悟, 畑中義式, 根尾陽一郎, 三村秀典, “GaAs フォトカソードの表面活性過程と分光感度特性”, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, 2015年10月22-23日, 名城大学名駅サテライト(愛知県名古屋市)

光野圭悟, 増澤智昭, 畑中義式, 根尾陽一郎, 三村秀典, “GaAs 負性電子親和力カソードの活性化過程における放出電子エネルギー分布”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13-16日, 名

古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

T. Masuzawa, T. Ebisudani, A. Ohata, J. Ochiai, I. Saito, T. Yamada, H. Wang, T. Loh, D. Chua, H. Mimura and K. Okano, “Development of arrayed diamond emitter for photo imaging application”, 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 13-17 July, 2015, Guangzhou (China)

K. Mitsuno, T. Masuzawa, Y. Hatanaka, Y. Neo and H. Mimura, “Activation process of GaAs NEA Photocathode and its spectral sensitivity”, 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 13-17 July, 2015, Guangzhou (China)

A. Ohata, J. Ochiai, T. Masuzawa, R. Tsukimura, T. Ebisudani, M. Onishi, I. Saito, W. Hongyu, T. A. J. Loh, D. H. C. Chua, T. Yamada, Y. Neo, H. Mimura and K. Okano, “Sensitivity enhancement of a-Se based photodetector driven by diamond cold cathode”, 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2015), 24-28 May, 2015, Shizuoka Convention & Arts Center, Shizuoka, Shizuoka (Japan)

T. Yamada, M. Hasegawa, T. Masuzawa, Y. Neo, H. Mimura, T. Ebisudani, K. Okano and T. Taniguchi, “Work function modulations of h-BN using graphene for field emitters”, 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2015), 24-28 May, 2015, Shizuoka Convention & Arts Center, Shizuoka, Shizuoka (Japan)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.inf.shizuoka.ac.jp/labs/science\\_detail.html?UC=tmazuzawa](http://www.inf.shizuoka.ac.jp/labs/science_detail.html?UC=tmazuzawa)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

増澤 智昭 (MASUZAWA, Tomoaki)

静岡大学・電子工学研究所・助教

研究者番号: 40570289

(2)研究協力者

山田 貴壽 (YAMADA, Takatoshi)

岡野 健 (OKANO, Ken)